

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭57-51783

⑤Int. Cl.³
 C 09 K 11/475
 // H 01 J 61/44

識別記号

府内整理番号
 6785-4H
 6722-5C

⑬公開 昭和57年(1982)3月26日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全5頁)

④赤色螢光体および螢光ランプ

②特 願 昭55-125991
 ②出 願 昭55(1980)9月12日
 ②發明者 田屋明
 川崎市幸区小向東芝町1東京芝
 浦電気株式会社総合研究所内

⑦發明者 成田一夫

川崎市幸区小向東芝町1東京芝
 浦電気株式会社総合研究所内

⑦出願人 東京芝浦電気株式会社
 川崎市幸区堀川町72番地

⑦代理人 弁理士 則近憲佑 外1名

明細書

1. 発明の名称

赤色螢光体および螢光ランプ

2. 特許請求の範囲

(1)組成式が $(In_{1-x-y} \cdot Eu_x \cdot A_y)BO_3$
 ただし、式中の指數 x 、 y および A は各々 $0.005 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 < y \leq 0.60$ 、 A は Y 、 Sc 、 La 、 Gd の中の少なくとも1つで表わされることを特徴とする赤色螢光体。

(2)前記の指數 x 、 y がそれぞれ $0.03 \leq x \leq 0.20$ および $0.10 \leq y \leq 0.40$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の赤色螢光体。

(3)前記の組成式中の A が Y であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の赤色螢光体。

(4)組成式が前記の特許請求の範囲第1項で表わされる赤色螢光体からなる螢光膜を有することを特徴とする螢光ランプ。

(5)指數 x 、 y が前記の特許請求の範囲第2項で表わされる赤色螢光体からなる螢光膜を有すること

とを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の螢光ランプ。

(6)組成式中の A が前記の特許請求の範囲第3項で表わされる赤色螢光体からなる螢光膜を有することを特徴とする特許請求の範囲第4項または第5項記載の螢光ランプ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良された3価のユーロビウム付活ホウ酸インジウム螢光体に関する。

従来、3価のユーロビウム付活ホウ酸インジウム螢光体 ($InBO_3 : Eu^{3+}$) は電子線の照射によって赤色に発光することが知られているが、この螢光体に紫外線を照射することによって発光させる螢光ランプ用の螢光体としてはあまり用いられていない。これは、3価のユーロビウム付活ホウ酸インジウム螢光体の紫外線照射による輝度が比較的低いことに原因がある。

本発明は輝度の高い特性の優れた3価のユーロビウム付活ホウ酸インジウム螢光体を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明の赤色蛍光体は、従来知られている3価のユーロビウム付活ホウ酸インジウム蛍光体のインジウムの一部をY, Sc, La, Gdの少なくとも1つで置換することを特徴とし、次式 $(In_{1-x-y} \cdot Eu_x \cdot Ay)BO_3$ (式中、指數x, yは各々 $0.005 \leq x \leq 0.30$, $0 < y \leq 0.6$ の関係を満たす指數を表わす)で示される組成を有する。ここでxは上記の赤色蛍光体のユーロビウムのグラム原子数を表わす指數で $0.005 \leq x \leq 0.30$ の関係を満すように設定される。指數xが0.005未満の場合には、得られる蛍光体の輝度が著しく低下し、また指數xが0.30を越えても得られる蛍光体の輝度の影響を向上はみられない。好ましくは、 $0.03 \leq x \leq 0.20$ に設定することが望ましい。

更に指數yは上記の赤色蛍光体に配合されるY, Sc, LaおよびGdの少なくとも1つの元素のグラム原子数を表わし、 $0 < y \leq 0.60$ の関係を満たすように設定される。

本発明の蛍光体において、インジウムの一部をY, Sc, LaおよびGdの少なくとも1つで置換す

(3)

は、ホウ素の量を化学量論量より過剰に配合することが望ましい。なお、過剰なホウ素源は水洗によって完全に除去することができる。

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。

<実施例1>

表1に示した組成式 $(In_{1-x-y} \cdot Eu_x \cdot Ay)BO_3$ で表わされる赤色蛍光体について、指數x, yおよびAの異なる各組の試料を以下のようにして調製した。

以下余白

ることによって得られる蛍光体の紫外線および電子線照射における輝度が向上する。しかしながら指數yが0.60を越すと逆に輝度の低下を招く。そこで、本発明において、指數yは $0.10 \leq y \leq 0.40$ に設定されることが望ましい。

本発明の蛍光体は、次のようにして調製される。すなわち、酸化インジウムのようなインジウム源、ホウ酸または酸化ホウ素のようなホウ素源、酸化ユーロビウムのようなユーロビウム源および酸化イットリウム、酸化スカンジウム、酸化ランタン、酸化ガドリウムのような各々イットリウム源、スカンジウム源、ランタン源、ガドリニウム源を所定量を秤量した後、例えばボール・ミルでこれらの原料混合物を充分に粉碎混合する。しかる後に、得られた混合物をアルミナ製および石英製のルッポに収容し、大気中において、 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度下にて、1~5時間焼成する。得られた焼成物を冷却、水洗、汎過、乾燥、篩別して、本発明の赤色蛍光体を得ることができる。この調製過程において発光効率の高い蛍光体を得るために

(4)

番号	インジウム (In)	ホウ素 (B)	指數x ユーロビウム (Eu)	指數y イットリウム (Y)	配合元素とその配合量(グラム原子)				254nm 輝度
					スカンジウム (Sc)	ランタン (La)	ガドリニウム (Gd)	ガドリニウム (Gd)	
1	0.87	1.50	0.08	0.05					112.5
2	0.82			0.10					119.5
3	0.72			0.20					125.0
4	0.62			0.30					124.0
5	0.42			0.50					108.5
6	0.32			0.60					015
7	0.79			0.01					89.7
8	0.75			0.05					117.9
9	0.70			0.10					125.0

表1

(5)

(6)

番号	配合元素とその配合量(グラム原子)						254nm 耐候度
	インジウム (In)	ホウ素 (B)	指指数 ヨーロピウム (Eu)	イットリウム (Y)	スカンジウム (Sc)	ランタン (La)	
10	0.65	1.50	0.15	0.20	-	-	117.9
11	0.60	-	0.20	-	-	-	107.1
12	0.50	-	0.30	-	-	-	78.8
13	0.72	-	0.00	-	0.20	-	110.5
14	0.52	-	-	-	0.40	-	107.5
15	0.72	-	-	-	-	0.20	105.0
16	0.52	-	-	-	-	0.40	102.5
17	0.72	-	-	-	-	-	115.5
18	0.52	-	-	-	-	0.40	107.0
19	0.92	1.50	0.08	-	-	-	100.0

(7)

大小を示す。

また、第2図には前記の表1番号7~12のヨーロピウムのグラム原子数(指指数x)と輝度の関係を示した。

第3図には、本発明によって得られた(In0.72, Eu 0.08, Y 0.20)BO₃ 融光体に254nmの紫外線を照射した時の発光スペクトルを示した。第4図には本発明によって得られた(In0.72, Eu 0.08, Y 0.20)BO₃ 融光体(曲線(1))の刺激スペクトルを本発明によらない公知のInBO₃ : Eu(曲線(2))と比較して示した。

＜実施例2＞

本発明の赤色融光体を用いて通常の方法で直管40W(省電力型: 38W)の融光ランプを試作した、通常の方法で融光ランプの測光を行なった。これらの結果を公知の融光体の場合と比較して表2に示す。

なお表2中の番号は前記の表1の番号と対応している。

これらの原料混合物をメノー製ポールミルにて2時間粉碎・混合した。ついて筛別して混合物を石英製ルッカに収容し、大気中1350°Cの温度下にて3時間焼成した。得られた焼成物を冷却、水洗した後脱水、乾燥、筛別を行なって各種の融光体試料を得た。これらの各種試料の結晶型をX線回折法で調べたところ、各々(In, Y)BO₃, (In, Sc)BO₃, (In, La)BO₃ および (In, Gd)BO₃ の混晶型であることが分った。また、Y, Sc, La および Gd の置換量に比例して格子定数も変化していることが分った。次に、これらの各種試料について254nmの紫外線を照射し、相対輝度の測定を行なった。その結果を、配合したイットリウムのグラム原子数(指指数y)と対応させて第1図に示した。ここで、第1図の相対輝度について説明する。

相対輝度: 表1の番号1~6の各試料に254nmの紫外線を照射し、この時の各試料の輝度とイットリウムを配合しない試料(表1中の番号19, 指指数yが0)の同波長紫外線照射時における輝度を100とした場合の相対値であり、これは輝度の

(8)

組成式	0時間			100時間	
	光束(ℓm)	効率(ℓm/W)	光束(ℓm/W)	光束(ℓm)	効率(ℓm/W)
2 (In0.82, Eu0.08, Y0.10)BO ₃	254.6	6.7	248.2	65.3	
3 (In0.72, Eu0.08, Y0.20)BO ₃	268.0	7.05	261.0	68.7	
4 (In0.62, Eu0.08, Y0.30)BO ₃	262.2	6.9	254.9	67.1	
19 (In0.92, Eu0.08, BO ₃)	213.0	5.6	204.5	53.8	

表2

(9)

以上のように本発明によって得られた蛍光体は、第1図から明らかかのように、従来の3種のユーロピウム付活ホウ酸インジウム蛍光体と比較して、254 nm 紫外線照射時の輝度が最高25%も高くなっていることが判る。また、表2から蛍光ランプとしても同様な効果のあることが判る。このような特性の大幅な向上は、表2図に示した刺激効率(主に254 nm 附近)が高くなっていることに起因する。

また、第2図から本発明蛍光体におけるユーロピウムの配合量は、ユーピウム 0.1 グラム原子附近が最適であることが判る。

第3図から、254 nm の紫外線照射によって 590 nm にピーク波長を有する赤色蛍光体であることが明らかである。尚、本発明によれば Y 量換の場合について詳しく説明したが、Sc, La, Gd の場合も Y と同様な効果が認められた。

上記の如く、本発明によって得られた蛍光体は、254 nm の紫外線により効率良く発光するため、蛍光ランプ用蛍光体として好適なものである。

た、電子線の照射によっても効率良く発光するため、電子管用蛍光体としても好適である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明蛍光体の相対輝度を示し配合するイットリウムのグラム原子数(指数 y)との関係を表わす。第2図は同じく相対輝度を示し配合するユーロピウムのグラム原子数(指数 x)との関係を表わす。第3図は、本発明蛍光体の254 nm の紫外線照射における発光スペクトルである。

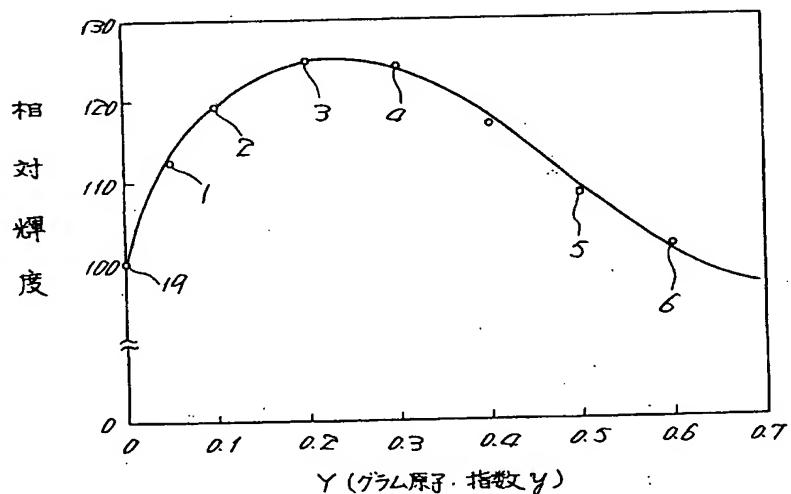
また、第4図は本発明蛍光体の刺激効率を示す刺激スペクトルである。

代理人 井辻士 則 近 慶 佑
(ほか1名)

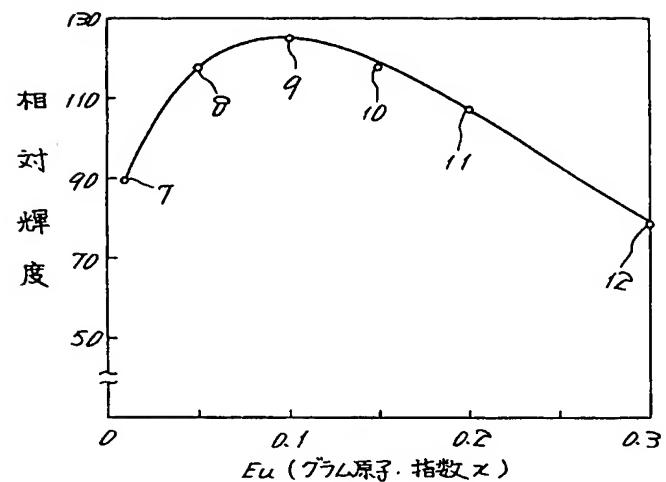
01

02

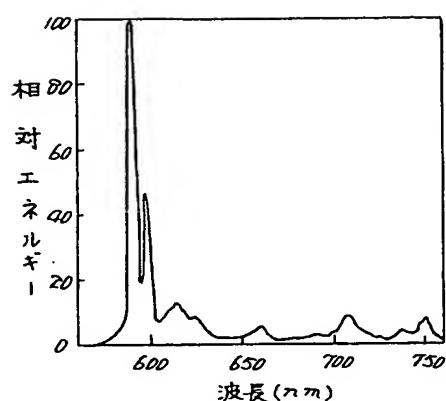
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

